

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

水資源回收及處理系統之開發與研究(I)

： 聚合物添加對光聚合反應接枝薄膜之製備與滲透蒸發分離性能之影響

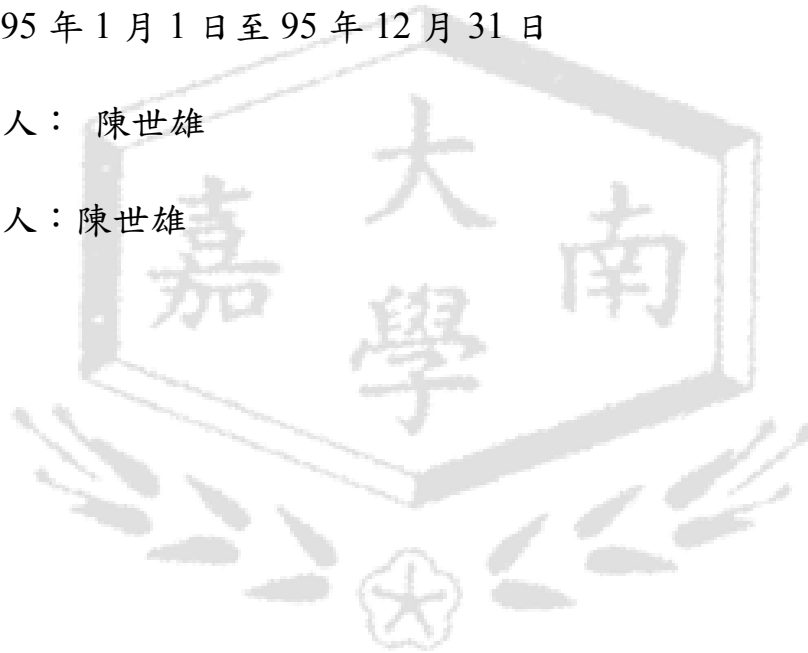
計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEM 95-09

執行期間：95年1月1日至95年12月31日

計畫總主持人：陳世雄

子計畫主持人：陳世雄



執行單位：環境科學與工程系

中華民國 96 年 1 月 7 日

嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

子計畫(5): 聚合物添加對光聚合反應接枝薄膜之製備與滲透蒸發分離性能之影響

(一)摘要

本研究擬以在光聚合單體中添加聚合物進行光接枝聚合反應提升薄膜滲透蒸發之分離選擇性之研究。本研究探討聚合物添加對於光聚合反應中接枝單體於支撐材上之滲漏與接枝聚合度之影響，探討聚合物於光接枝反應中因粘度與高分子之分子特性對聚合物添加在進行高分子光聚合反應時對接枝程度之影響，探討其有親水性單體接枝層在膜面上之厚薄，並討論接枝膜對於滲透蒸發的分離性能之影響，期望藉由聚合物來幫助親水單體改善接枝層分布不均的缺點，進而提昇光聚合膜對滲透蒸發分離性能提昇之影響。

(二)研究動機與研究問題

滲透蒸發之操作過程通常下游皆處於低壓狀態，一旦溶液中各成份擴散至薄膜下游表面很快進行脫附離開薄膜下游表面，因此溶液中各成份於薄膜中之擴散行為顯然為滲透蒸發分離之速率控制步驟。滲透蒸發分離可由穿透介質之質傳行為決定：(一)首要因素為穿透介質於薄膜非膨潤層中之活性梯度大小。(二)第二個決定質傳行為之決定因素為薄膜非膨潤層中溶液成份之擴散行為差異。

滲透蒸發薄膜分離程序欲得高產率、高選擇性之產物，追求高產率之同時亦必須降低薄膜之厚度以使透過介質於穿過程中之阻力降至最小以獲取最大之透過量，追求高選擇性之產物則必須提透過介質對薄膜溶解速率及薄膜中擴散速率之差異，但由單一材質所製備之薄膜往往無法同時滿足上述之需求，因此乃有學者發展出具皮層之非對稱薄膜(1-9)，商業化之分離膜已常採此型皮層之非對稱薄膜，但於濕式法於成膜過程中欲控制薄膜皮層之高分子鏈堆積密度相當困難且易形成缺陷，因此研究文獻中(10-13)有改質成膜方法製備超薄且非對稱之分離膜，但此型薄膜仍不可避免於表面上殘存有缺陷。

本研究以親水性單體為基礎，藉由添加不同量之聚合物並利用高能輻射(UV) 進行光接枝聚合反應，有效改善單體接枝於基材膜之程度，並提高滲透蒸發分能性能的影響。本研究並針對利用添加不同聚合物於親水性單體的濃度變化量及時間的變化都會影響對滲透

蒸發分離性能之影響。

(四)研究方法與步驟

本計劃擬探討光起始系統對添加聚合物於親水性單體進行高分子聚合反應法，探討活化光起始反應之方式對光聚合法於超薄非對稱薄膜之表面聚合特性之影響並探討接枝聚合膜之型態與特性及其對滲透蒸發性能之影響。

考量光接枝反應中影響光聚合反應之因子：光照時間(irradiation dosage)、光起始劑劑量、反應單體種類(濃度)(如 AA,AAM,等) 、單體溶液含浸時間、光反應時間、交聯劑添加量等。實驗進行之主要步驟如下：

A. 光起始接枝反應

(1) 光照時間(irradiation Time)：



製備程序如下，將適量的單體與聚合物(如AA等)及光起始劑溶於適當溶劑置於血清瓶中，於室溫下攪拌至完全溶解，溶解過程以磁力攪拌機充分攪拌24小時至完全溶解後，於光反應器中以一定之光強度照射(可調整光輸出功率與光照高度)並以高抽風量之抽氣扇將餘熱抽出，光照過程中UV將光起始劑分解形成自由基(free radical)，當單位光照面積下光照劑量變化時，單體溶液中被起使進行接枝反應，反應中自由基反應效率將決定接枝反應之效率，因此於此接段將考慮以惰性氣體進行除氣，以缺氧反應確保自由基之活性。待反應完成後以真空乾燥抽取多於溶劑，去除水及殘餘溶劑，將膜置於真空烘箱待用。

(2) 光起始劑劑量：

將光起始劑(benzophenone)以一定量置於50mL的血清瓶中並與等比例之親水性單體混合，以磁力攪拌機充分攪拌24小時至完全溶解，靜置於室溫中以去除氣泡。UV光照過程中光起始劑分解形成自由基(free radical)，當自由基本於單體溶液中生成時，溶液中單體之自聚合反應與膜表面之接枝反應相互競爭，當光起始劑大量分解形成自由基，則溶液中形成大量聚合反應之進行當自由基消耗完畢時反應亦隨之結束，而聚合反應之時間與接枝高分子鏈之長短及接枝程度有密切之關係。

(3) 反應單體種類(濃度)：

將以一定量親水性單體(Acrylic acid、HEMA等)置於50mL的血清瓶中與光起始劑(benzophenone)進行混合以磁力攪拌機充分攪拌24小時至完全溶解，靜置於室溫中以去除氣泡。待氣泡完全去除時則可作為光聚合之單體溶液，其聚合之原理與上述相同。

(4) 單體溶液含浸時間：

光反應知過程決定於單體是否有效接枝於薄膜表面，而其中光起始劑活化單體及聚合反應於薄膜三者皆須發生始能順利產生接枝反應，因此單體溶液於薄膜面之膨潤程度(單體溶液進入高分子鏈之多寡)就決定了高分子接枝數量之多寡，因此單體溶液能有效進入高分子鏈即為相當重要之步驟，因此以單體溶液中之溶劑配製好後，以適當之溶液與支撐薄膜之接觸時間便可決定其支撐膜之膨潤度，因此以含浸單體溶液之時間能有效控制其親水性單體之接枝程度。

(5) 交聯劑添加量：

一般接枝或披覆薄膜於接枝表面不易形成適當之交聯結構，所以當接枝高分子曾遇見相溶性較大之溶液時便容易發生溶解現象，而接枝成層便會出現破壞或接枝鏈較被過度膨潤之現象，因此於接枝過程中加入適當量之交聯劑不但可以有效增加接枝效果，亦可以交聯現象固定或限制接枝膜之過度膨潤現象，因此本研究擬以適當之 Divinyl benzene 作為接枝膜交聯劑，並改變交聯劑量以便控制其膨潤度。

C. 換膜薄膜滲透蒸發性能之分析

(1) 滲透蒸發測試：

以滲透蒸發裝置，在操作壓力為 3 - 5 mmHg，進料溫度及濃度視實驗而定，調節乙醇濃度於 10 - 90 wt% 的濃度範圍，溫度範圍15-45°C，待測薄膜浸泡 12 小時達平衡狀態後，安裝於二室中，開機穩定後約 1 小時，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮之收集器 (trap) 以收集滲透過薄膜之物質，待滲透液完全解凍下來，以重量法及氣體色層分析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度，而得到薄膜的滲透率及選擇比。

(2) 膨潤度測試：

將薄膜浸置於不同濃度之乙醇水溶液中，經 24 小時達完全吸附平衡後，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速以電動天平稱重，在 40 秒後讀取第一個數據，以後每

隔 2 秒讀取一次數據，約取 6 點後以時間和殘餘之重量作圖，外插到時間為零點重量，求得吸附在膜內的真實吸附重量。

(3) 薄膜吸附測試：

將上述已達完全吸附平衡的薄膜，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速放入吸附裝置內，以液態氮急速冷凍被吸附於膜內的溶液，抽真空達 $10^{-3} - 10^{-4}$ mmHg 的真空度後，將薄膜解凍，並且在另一端以液態氮收集被吸附在膜內的成份，以 G.C. 分析該成份濃度。

D. 薄膜物性分析

(1) 接觸角(Contact angle) 測試

將薄膜剪裁成 $1 \times 3 \text{ cm}^2$ ，置於接觸角測量儀上，以去離子水為測試液，滴至薄膜表面上，觀察其接觸角以了解離子交換膜薄膜之親疏水程度。

(2) 霍氏轉換紅外光譜 (FTIR) 之測試

將薄膜裁成 1 平方公分之測試片，置於霍氏轉換紅外光譜儀中測試，觀察水合離子對磺酸根(或磺酸鹽) 吸收強度與水分子與乙醇分子之氫鍵鍵結與無氫鍵鍵結之磺酸根(或磺酸鹽) 吸收強度及水合前後薄膜吸收峰之改變可得知水合之官能基變化情形。

結果與討論

鑄膜溶液濃度變化對非對稱聚吡咯薄膜結構及滲透蒸發效能之影響

本研究以濕式相轉化法製備非對稱薄膜，其高分子鑄膜液之濃度及凝聚劑組成等因素，將對高分子成膜機制上造成影響，濃度太高會使薄膜之海綿層結構太厚，指狀性巨孔變小，使在滲透蒸發分離測試時，分離係數增加，但透過率減小。相反的，若濃度太低會使薄膜之海綿結構太薄，指狀性巨孔變大，使在滲透蒸發分離測試時，分離係數減少，而透過率卻增加。因此本研究先以 18、20、21 及 22.5wt% 聚吡咯 (PSF) 高分子鑄膜溶液，以濕式相轉化法製備非對稱薄膜，藉以探討鑄膜溶液中高分子濃度對濕式成膜的結構之影響並探討滲透蒸發之效能。先將以濕式成膜法製備後的非對稱膜應用在滲透蒸發程序分離 90wt% 乙醇水溶液之滲透蒸發之效能，其結果如圖 1 所示，當鑄膜溶液中聚吡咯高分子濃度由 18 增加到 22.5wt% 時，對水之選擇性增加而其透過率下降，此現象是由於當鑄膜溶液中聚吡咯高分子濃度增加時，其薄膜會具有較緻密之結構，而影響成膜後之非對稱聚吡咯薄膜之分離性能，其最主要影響因子是在相的轉換過程中成膜路徑因高分子濃度變化所致。學者利用 PSF/NMP/丁醇製備非對稱薄膜分離乙醇水溶液亦得類似之結果；將 18、20、21 及 22.5wt% PSF/NMP 之鑄膜溶液所製備之薄膜進行 SEM 之觀察，圖 2 為 500 倍之 SEM，由圖中可觀察到當鑄膜溶液中聚吡咯高分子濃度由 18 到 22.5wt% 時，可發現指狀性巨型孔洞生長有受到抑制之現象，而底層的海綿狀結構變厚，使薄膜具有孔隙性與指狀性巨孔變小現象，使在滲透蒸發分離測試操作時，選擇比增加而透過量下降。

一般來說，薄膜本身結構若為多孔性結構如為開放孔隙 (open pore) 則薄膜不具分離效果，但若結構為封閉型孔洞 (close pore) 則薄膜將具分離效果；但在非對稱薄膜其海綿狀巨孔通常很難形成封閉型孔洞，其分離之效果大多由於表層緻密結構所致，因此觀察表層之緻密層之厚薄將是薄膜是否具有分離效果之重要指標。在圖 3 為 10,000 倍之 SEM 圖，由圖中可發現當鑄膜溶液由 18wt% 增加到 22.5wt% 時，亦可觀察到薄膜緻密層有些微增厚的趨勢。再由圖 3-4 為鑄膜溶液 18 到 22.5wt% 之滲透蒸發分離指標 (Pervaporation separation index, PSI) 值，可發現當以 21wt% 之聚吡咯高分子鑄膜溶液所製備之滲透蒸發薄膜之滲透蒸發分離指標 (PSI) 為最好。由以上結果得知以 21wt% 聚吡咯聚吡咯高分子鑄膜溶液所製備之薄膜，其機械性質較佳且具有較高的滲透蒸發分離指標值，故本研究以 21wt% 聚吡咯鑄膜溶液做為往後製備基材膜之濃度。

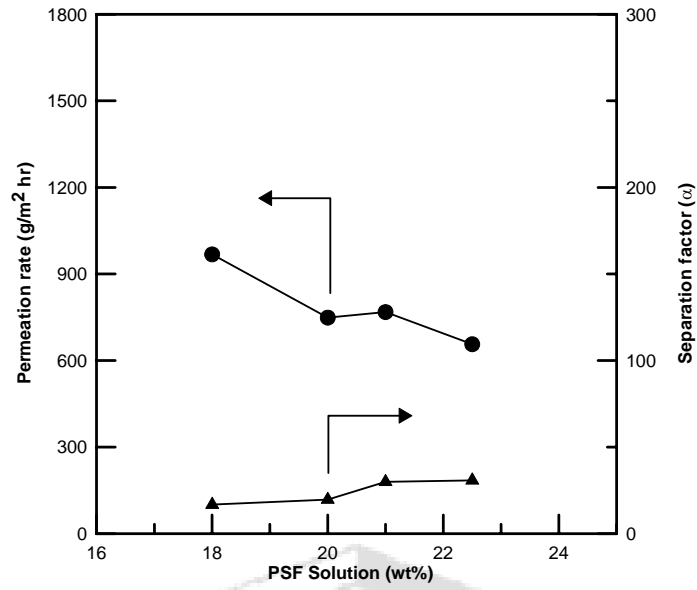
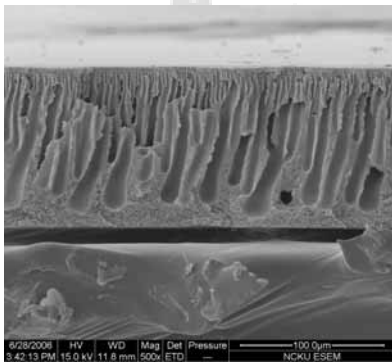
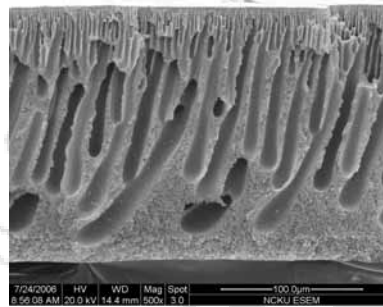


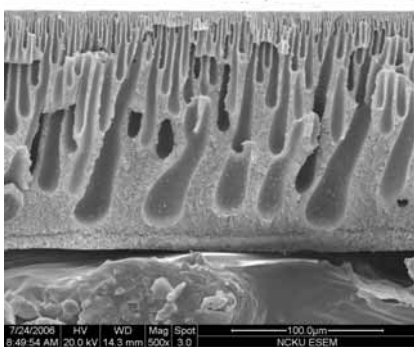
圖 1 Effect of Polymer concentration on pervaporation performance of asymmetric PSF membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25 .



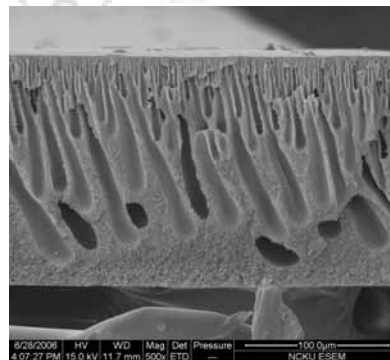
(A) 18wt% PSF solution (500



(B) 20wt% PSF solution (500

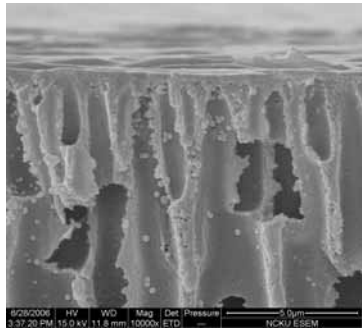


(C) 21 wt% solution PSF (500

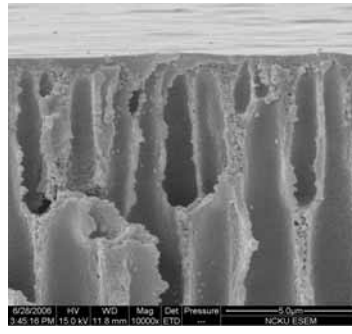


(D) 22.5wt% PSF solution (500

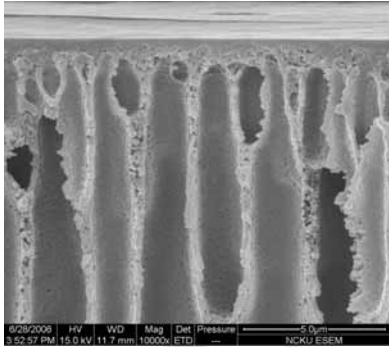
圖 2 Effect of Polymer concentration on skin layer of asymmetric PSF membranes.



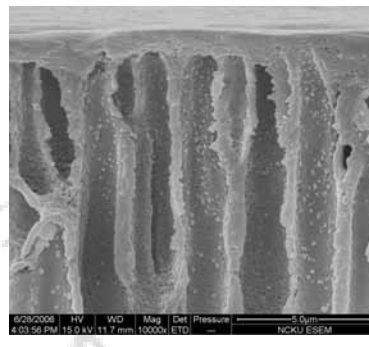
(A) 18wt% PSF solution (10K



(B) 20wt% PSF solution (10K



(C) 21 wt% solution PSF



(D) 22.5wt% PSF solution (10K

圖 3 Effect of Polymer concentration on skin layer of asymmetric PSF membranes.

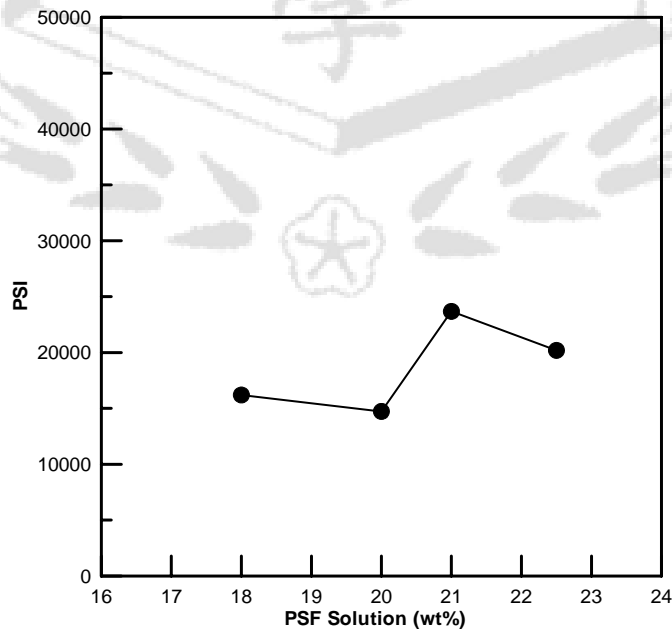


圖 4 PSI of Polymer concentration of asymmetric PSF membrane.

丙烯酸 (Acrylic acid, AA) 利用 UV 光誘導接枝聚噻

本研究以親水單體丙烯酸 (Acrylic acid, AA)、及光啟始劑、接枝膜交聯劑，利用 UV 光照射接枝聚噻嗪薄膜，使其對滲透蒸發性能之影響。圖 5 為以丙烯酸 (AA) 和接枝膜

交聯劑-二乙烯苯 (Divinyl-benzene, DVB) 之比例，對滲透蒸發性能之影響。接枝溶液除了丙烯酸和二乙烯苯 (DVB) 外，再加入一定量之 (相對 AA 5%) 先前製備之光啟始劑-二苯甲酮 (Benzophenone, BP) 和甲醇混合後做為接枝溶液，以 21% PSF solution 非對稱膜做為基材膜，再以 UV 光照射 5min 即完成。由圖中可看出丙烯酸和二乙烯苯比例，從 0.33、1、1.67、3 和 15 其選擇性為漸漸增高其中以 15 為最好。再以相同之光啟始劑-二苯甲酮 (BP) 和甲醇，而固定接枝膜交聯劑-二乙烯苯為 1%，變化其丙烯酸的量，也以相同為基材膜，UV 光照射 5min，去做滲透蒸發並觀察其性能之影響，結果如圖 6 所示，二乙烯苯固定在 1%，而丙烯酸則由 5%、9%、11%、15% 及 20%，由圖中可看出透過率會隨著丙烯酸濃度增加而降低，而其選擇性則會隨之增加，但到了丙烯酸濃度為 20% 時則又下降，其結果可能是因接枝單體濃度太高造成接枝層被溶解而破壞所致，其此結果可由圖 7 及圖 8 可驗證。在圖 7 為接枝膜於電子顯微鏡 (SEM) 下放大 10,000 倍之切面圖，當丙烯酸濃度在 20% 時其支撐層結構因丙烯酸濃度太高而被破壞，在緻密層中則有裂縫出現；再由圖 8 為電子顯微鏡 10,000 倍之平面圖，當丙烯酸濃度增加時其表面則有呈現不平整的現象，濃度愈高愈明顯，但當丙烯酸濃度在 20% 時則表面會有裂縫出現，因此在丙烯酸濃度在 20% 時其選擇性會降低則因其濃度太高而破壞緻密層及結構層而使表面產生裂縫，使薄膜之選擇性降低，因此本研究之結果顯示丙烯酸最佳接枝條件選定丙烯酸濃度 15%、接枝膜交聯劑-二乙烯苯 1%、光啟始劑-二苯甲酮對丙烯酸為 5% 及甲醇為接枝溶液，及 UV 照射時間為 5min，為往後實驗之最佳接枝膜製備條件。

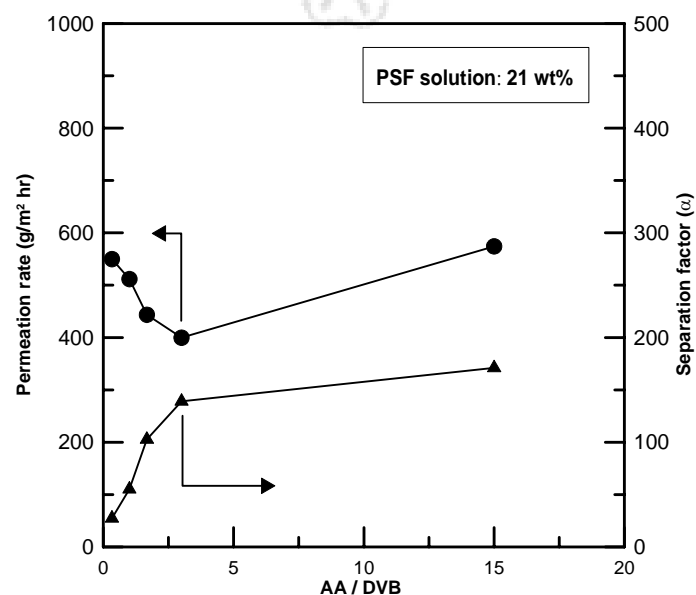


圖 5 Effect of Polymer concentration on AA/DVB ratio on pervaporation performance of 21wt% PSF solution membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25 .

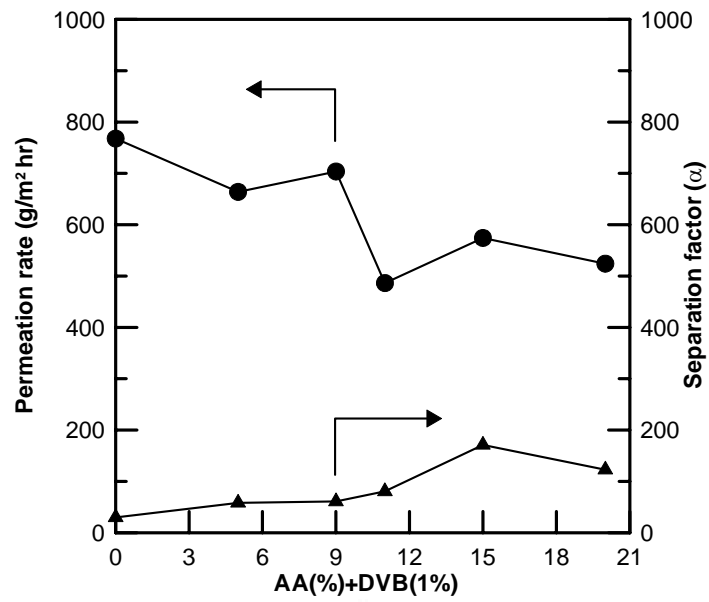
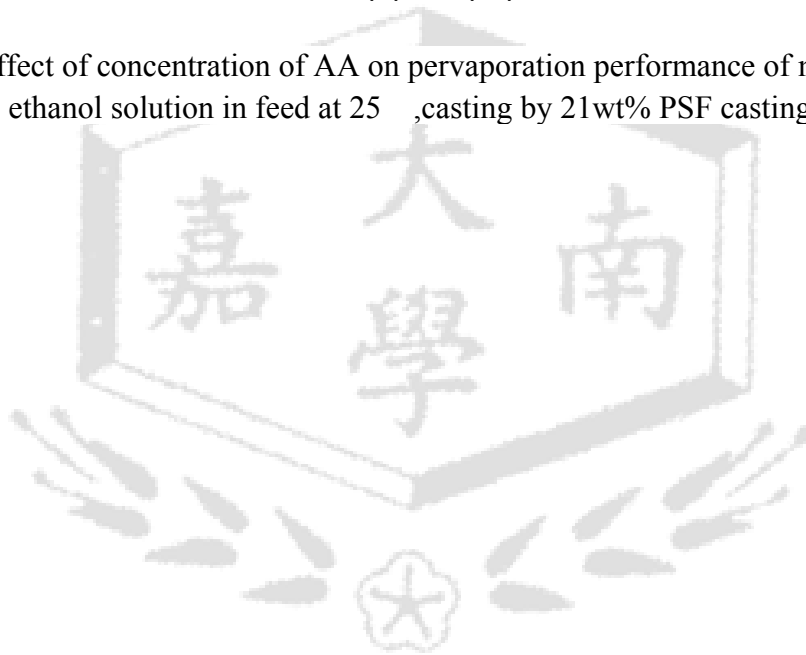
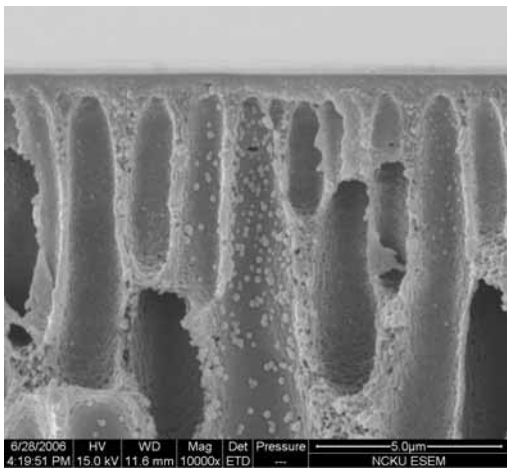
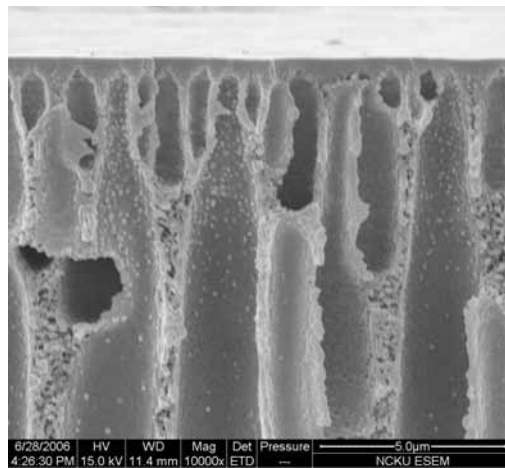


圖 6 Effect of concentration of AA on pervaporation performance of membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25 °C, casting by 21wt% PSF casting solution.

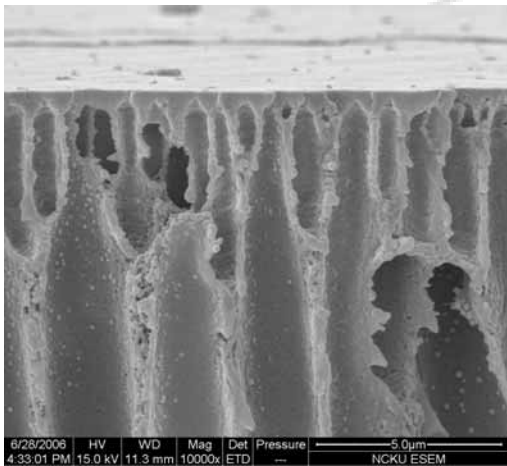




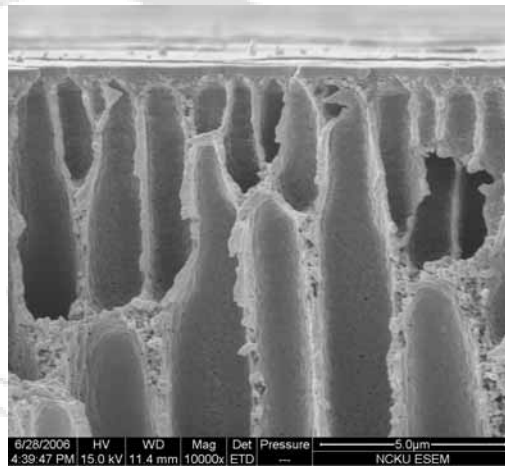
(A) AA 5% (10K X)



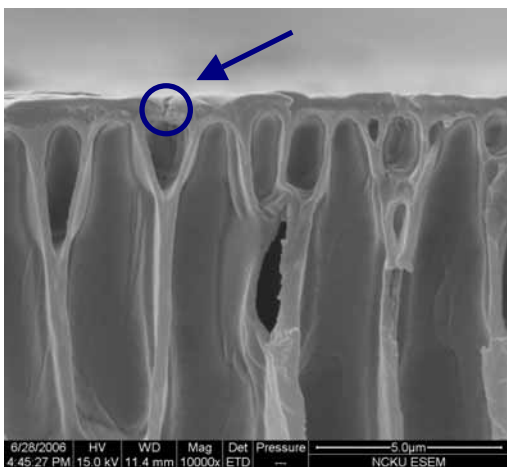
(B) AA 9% (10K X)



(C) AA 11% (10K X)

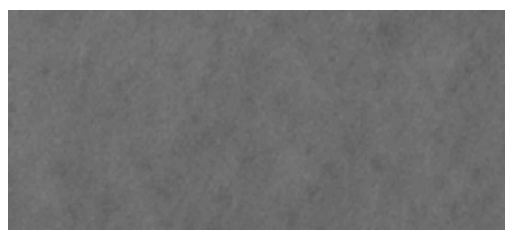


(D) AA 15% (10K X)



(E) AA 20% (10K X)

圖 7 Effect of AA concentration on the morphology of grafted membrane.





為了探討接枝不同濃度及比例之親水性單體之競爭效應及重覆照射不同次數對薄膜接枝程度及其對滲透蒸發分離性能的影響，所以本研究嘗試利用不同組成之 Acrylic acid 及 HEMA 進行高分子光接枝聚合反應，探討薄膜接枝之表面特性及對滲透蒸發特性之影響。

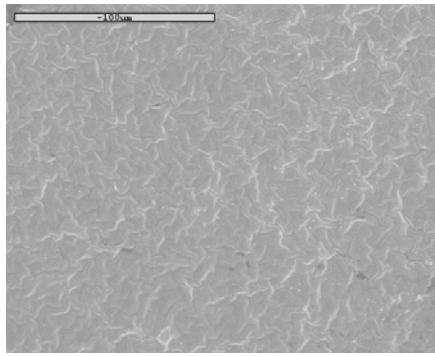
一、接枝單體(HEMA/AA)比例對接枝薄膜表面形態之影響

接枝不同親水性單體濃度之光照聚合薄膜其表面 SEM 接枝情形如圖 9 所示，兩種不同乙烯基之親水性單體(AA、HEMA)以不同比例進行光聚合反應對於基材膜覆蓋薄膜孔洞的效果也有明顯的差異，對於接枝聚合反應，接枝薄膜接枝度大小通常會受限於單體形成共聚物而未能形成有效接枝，因此為探討其接枝過程中是否有上述情形出現，本研究以不同單體比例配製成單體溶液，以一定條件進行光聚合反應並探討其諸項特性。圖 9 為不同單體比例 (HEMA/AA)對於接枝膜表面型態之影響，由圖一可知以同依單體濃度，改變其中單體比例其接枝膜之表面出現明顯差異性之皺摺，其原因可能是單體接枝上膜面形成高分子共聚物有所差別所致，因此為進一步驗證其接枝膜足夠形成適當之接枝層厚度，因此其切面結構觀察進一步確認接枝膜應用於分離之可行性。

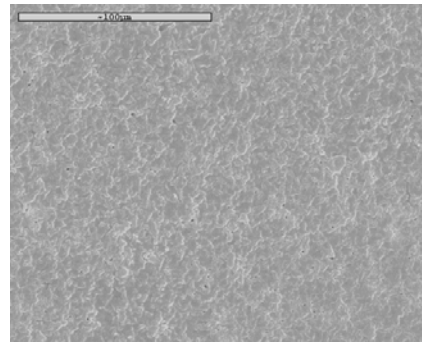
圖 10 為分離膜不同接枝單體(HEMA/AA)比例之切面圖，由圖觀察可知，當單體組成比例改變時其膜表面接枝層改變不大，而其表層總厚度約 $1\ \mu\text{m}$ 左右，由 SEM 切面觀察結果得知，當單體比例差異進行光接枝薄膜仍能形成有效之接枝層，為進一步了解接枝物之高分子為何種單體所組成，本研究以 FTIR 驗證其單體組成比例差異對其接枝效果之影響。

接枝膜紅外線光譜圖

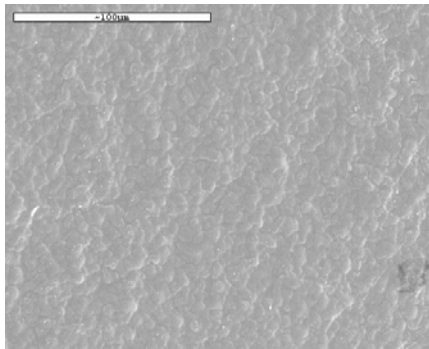
為更進一步佐證其單體組成比例差異對接枝反應發生之影響，本研究將同一聚合條件之單體進行光接枝反應於超薄聚吡二噁密支撐材上進行紅外線光譜之觀察，圖 11 為不同單體比例下聚合膜之紅外線光譜圖，由圖可知當單體沒有反應於基材膜上時膜面單純為聚吡啶之基本吸收，而當丙烯酸單體反應於膜面上時則可清楚地由光譜圖觀察到 1729cm^{-1} 及 943cm^{-1} 有丙烯酸結構之特徵吸收峰出現，而當 2,2-羥基乙基丙烯酸甲酯單體反應於膜面上時則可清楚地由光譜圖觀察到 1779cm^{-1} 酯基結構之特徵吸收峰出現，由酸基 943cm^{-1} 之位置可觀察到當丙烯酸濃度變化時其官能基吸收強度隨濃度增加而加強，因此吾人可以證實經由本研究之光反應步驟確實可將丙烯酸反應接枝於 PSF 薄膜，由光譜圖之觀察發現單體之接枝量多寡似乎與其組成比例不同。



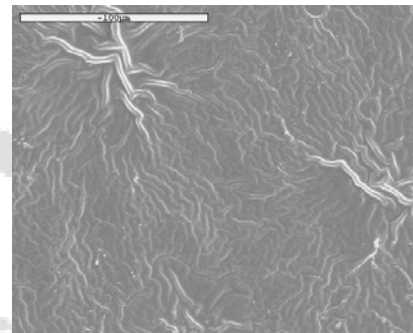
(a) HEMA:AA=1:9



(b) HEMA:AA=3:7

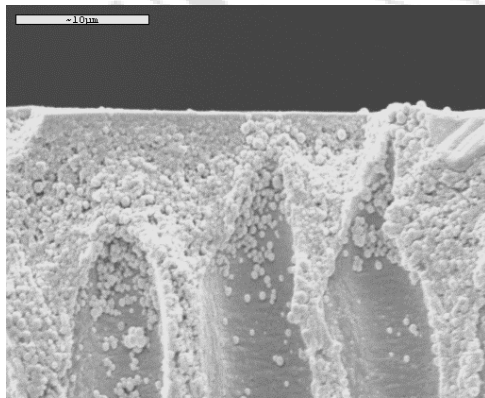


(c) HEMA:AA=5:5

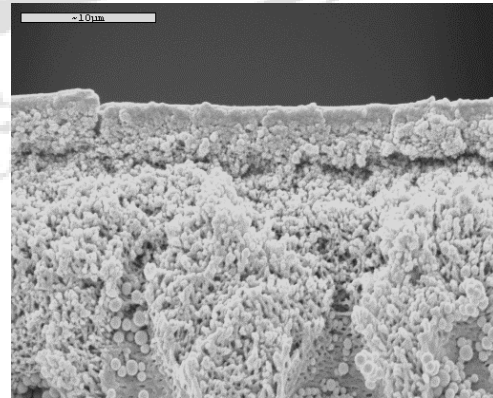


(d) HEMA:AA=7:3

圖 9、HEMA/AA 比例之不同對 SEM 之影響(放大 1K)(HEMA+AA) 1%+BP 0.02g+DB 0.4mL+
甲醇 9 mL



(a)



(b)

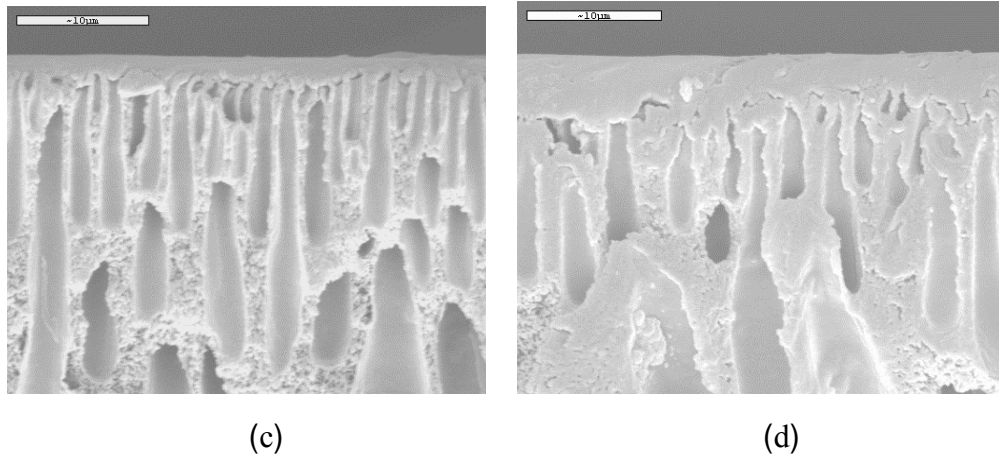


圖 10 光接枝丙烯酸薄膜之掃描式電子顯微鏡截面觀察($\times 3000$)
 (a)PSF(b)3%丙烯酸(c)5%丙烯酸(d)10%丙烯酸

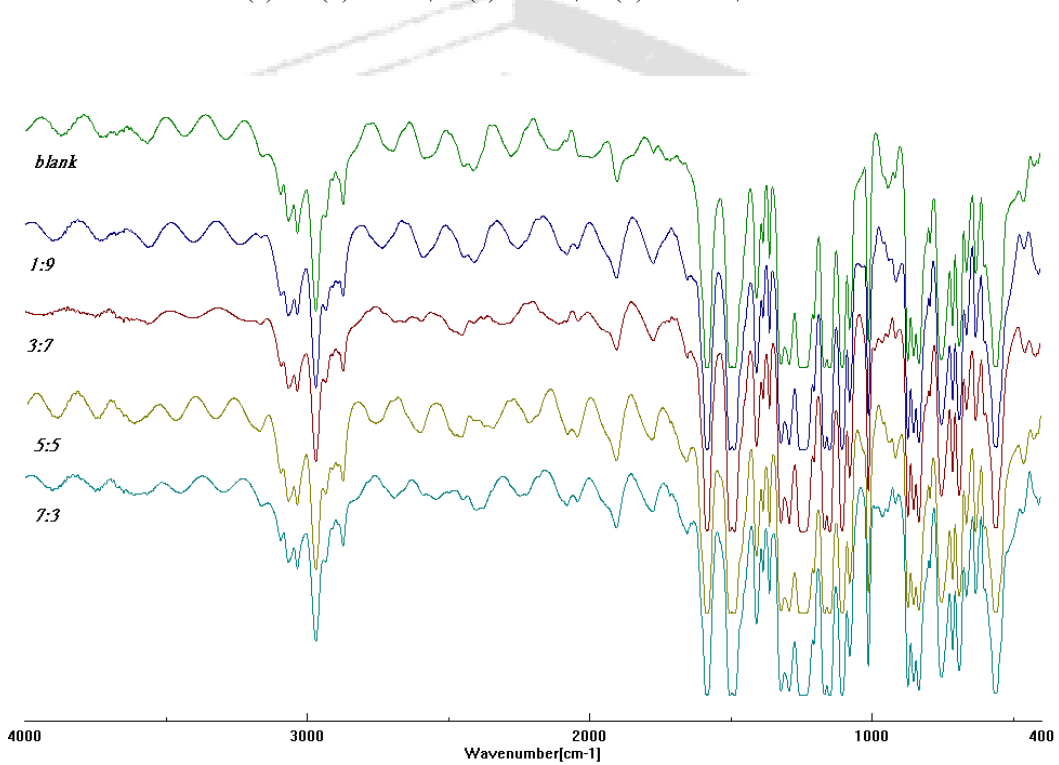


圖 11 不同丙烯酸濃度變化之光接枝聚合膜之紅外線吸收光譜圖

HEMA 與 AA 接枝 膜之滲透蒸發分離性能

為進一步驗證 HEMA/AA 複合單體接枝有利於非親水性基材膜滲透蒸發性能之提升，因此將上述不同比例單體之接枝聚合膜進行滲透蒸發測試以驗證其改質效果，圖 12 為不同 HEMA/AA 濃度比例之接枝膜對於滲透蒸發分離之性能關係圖，由圖可知當接枝膜之單體濃度增加時則其膜滲透蒸發之透過率隨 HEMA/AA 增加而降低，而對於乙醇水之選擇性則呈現先下降而後上升之現象，當單體濃度 HEMA,AA 相當時則乙醇-水之選擇性則較低，而後隨

HEMA/AA 增加為進一步有效比較其滲透蒸發性能提升之現象，

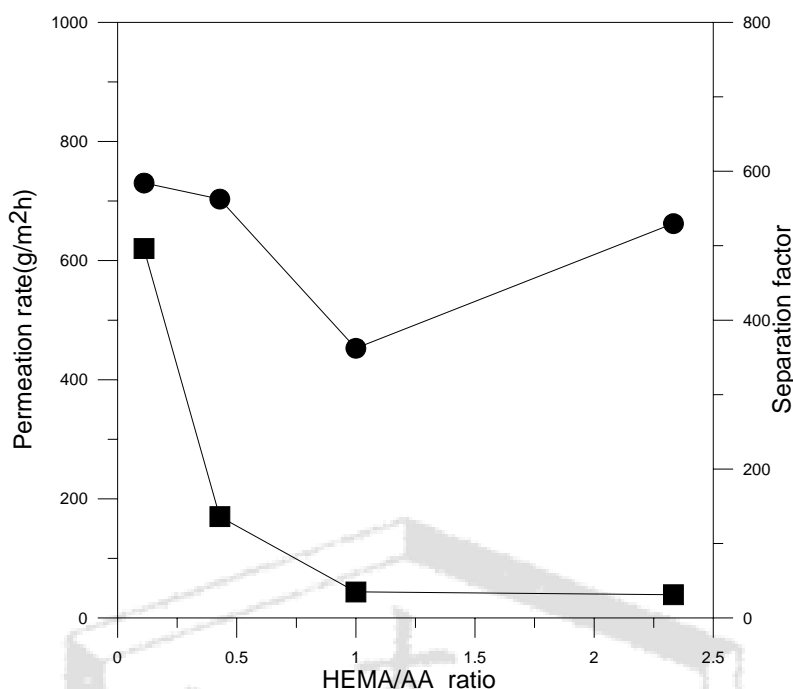


圖 12 HEMA/AA 比例之不同對滲透蒸發及選擇性之影響
(HEMA+AA) 1%+BP 0.02g+DB 0.4mL+甲醇 9 mL

結論

本研究探討親水性丙烯酸(Acrylic acid)單體進行高分子光接枝聚合反應製備超薄複合膜應用於滲透蒸發分離水/乙醇共沸混合物之研究，由研究中可知光接枝聚合反應後所製成的複合膜，經電子顯微後，可清楚觀察出膜面上有明顯的聚合層，即表示親水性單體(丙烯酸)有光接枝聚合反應的效果。另一經紅外線光譜儀測試可清楚地由光譜圖觀察到 1729cm^{-1} 及 942cm^{-1} 有丙烯酸結構之特徵吸收峰出現，因此光反應步驟確實可將丙烯酸反應接枝於 PSF 薄膜上。本研究發現親水性單體丙烯酸的濃度提高而選擇性則先上升而後下降，親水性單體丙烯酸之中當濃度點達 3%時能有效地覆蓋薄膜孔洞，因親水性單體丙烯酸進行高分子光接枝聚合反應有良好的接枝效果導致滲透蒸發有效提升滲透蒸發分離係數(PSI)；另一發現光接枝聚合反應時間的增加也會造成選擇性先增加而後降低，當光接枝聚合反應愈久時間，因光降解而導致膜產生裂紋，則選擇性會降低。

(六)參考文獻

1. Yamasaki, A.; Tyagi, R.K.; Fouda, A.E.; Matsuura, T.; Jonasson, K. Effect of gelation conditions on gas separation performance for asymmetric polysulfone membranes, Journal of Membrane

Science Volume: 123, Issue: 1, January 8, 1997, pp. 89-94

2. Kim, Hyo Jin; Tabe-Mohammadi, A.; Kumar, Ashwani; Fouda, Aly E Asymmetric membranes by a two-stage gelation technique for gas separation: formation and characterization
Journal of Membrane Science Volume: 161, Issue: 1-2, August 1, 1999, pp. 229-238
3. Ismail, A.F.; Lai, P.Y. Development of defect-free asymmetric polysulfone membranes for gas separation using response surface methodology Separation and Purification Technology Volume: 40, Issue: 2, December 1, 2004, pp. 191-207
4. Shao, P.; Huang, R.Y.M.; Feng, X.; Anderson, W.; Pal, R.; Burns, C.M. Composite membranes with an integrated skin layer: preparation, structural characteristics and pervaporation performance Journal of Membrane Science Volume: 254, Issue: 1-2, June 1, 2005, pp. 1-11
5. Albrecht, W.; Weigel, Th.; Schossig-Tiedemann, M.; Kneifel, K.; Peinemann, K.-V.; Paul, D. Formation of hollow fiber membranes from poly(ether imide) at wet phase inversion using binary mixtures of solvents for the preparation of the dope Journal of Membrane Science Volume: 192, Issue: 1-2, October 15, 2001, pp. 217-230
6. Kazama, Shingo; Sakashita, Masao Gas separation properties and morphology of asymmetric hollow fiber membranes made from cardo polyamide Journal of Membrane Science Volume: 243, Issue: 1-2, November 1, 2004, pp. 59-68
7. Han, Myeong-Jin Effect of propionic acid in the casting solution on the characteristics of phase inversion polysulfone membranes Desalination Volume: 121, Issue: 1, January 29, 1999, pp. 31-39
8. Jörg Frahn , Günter Malsch , Heike Matuschewski , Uwe Schedler , Hans-Hartmut Schwarz, Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile) membranes, a Journal of Membrane Science 234 (2004) 55–65
9. Volkmar Thom, Katja Jankova, Mathias Ulbricht, Jørgen Kops, Gunnar Jonsson, Synthesis of photoreactive a-4-azidobenzoyl-x-methoxypoly(ethylene glycol)s and their end-on photo-grafting on polysulfone ultrafiltration membranes, Macromol. Chem. Phys. 199,

2723–2729 (1998)

10. Jörg Frahn , Günter Malsch , Heike Matuschewski , Uwe Schedler ,Hans-Hartmut Schwarz,
Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile)
membranes, *a Journal of Membrane Science* 234 (2004) 55–65
11. Volkmar Thom, Katja Jankova, Mathias Ulbricht, Jørgen Kops, Gunnar Jonsson, Synthesis of
photoreactive a-4-azidobenzoyl-x-methoxypoly(ethylene glycol)s and their end-on
photo-grafting on polysulfone ultrafiltration membranes, *Macromol. Chem. Phys.* 199,
2723–2729 (1998)
12. J. M. Yang, M. C. Wang, Y. G. Hsu, C. H. Chang, The properties of SBS-g-VP copolymer
membranes prepared by UV photografting without degassing, *J. Membrane Sci.* 128, 133-140
(1997)

